

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005767

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-096848  
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 6 8 4 8

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 9 6 8 4 8  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): ニ ッ タ ・ ハ ー ス 株 式 会 社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	CMP031102
【提出日】	平成16年 3月29日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C09K 3/14 H01L 21/304
【発明者】	
【住所又は居所】	三重県いなべ市藤原町藤ヶ丘8-3 ロデール・ニッタ株式会社 三重工場内
【氏名】	太田 慶治
【発明者】	
【住所又は居所】	奈良県大和郡山市池沢町172 ロデール・ニッタ株式会社 奈 良工場内
【氏名】	板井 康行
【特許出願人】	
【識別番号】	000116127
【氏名又は名称】	ロデール・ニッタ株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100075557
【弁理士】	
【フリガナ】	サイキョウ
【氏名又は名称】	西教 圭一郎
【電話番号】	06-6268-1171
【選任した代理人】	
【識別番号】	100072235
【弁理士】	
【氏名又は名称】	杉山 毅至
【選任した代理人】	
【識別番号】	100101638
【弁理士】	
【氏名又は名称】	廣瀬 峰太郎
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	009106
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ヒュームドシリカの水分散液であって、粒径 100 nm 以下のヒュームドシリカの含有量が、ヒュームドシリカ全量の 15 体積%以上であることを特徴とする半導体研磨用組成物。

【請求項 2】

粒径 100 nm 以下のヒュームドシリカの含有量が、ヒュームドシリカ全量の 15～90 体積%であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体研磨用組成物。

【請求項 3】

ヒュームドシリカの体積基準の粒度分布において、極大頻度の粒径が 115 nm 以下の範囲に存在することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の半導体研磨用組成物。

【請求項 4】

ヒュームドシリカの体積基準の粒度分布において、極大頻度の粒径が 80～115 nm の範囲に存在することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の半導体研磨用組成物。

【請求項 5】

ヒュームドシリカの含有量が、組成物全量の 10～30 重量%であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の半導体研磨用組成物。

【請求項 6】

アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を添加することにより調製されることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の半導体研磨用組成物。

【請求項 7】

アルカリ水溶液が、pH 12～14 であることを特徴とする請求項 6 記載の半導体研磨用組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体研磨用組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体研磨用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

化学的機械的研磨（CMP、Chemical Mechanical Polishing）は、半導体ウエハを平坦化し、半導体デバイスの高性能化および高集積化を達成する上で、現在では必要不可欠な技術になっている。

【0003】

CMP工程では、研磨定盤に貼付されたパッドに、ウエハの被研磨面がパッドに接するようにウエハを載置し、ウエハに加圧ヘッドを押し付けてウエハに一定の荷重をかけつつ研磨用組成物をパッド表面に供給しながら、パッドと加圧ヘッドとを回転させることによって、ウエハの研磨が行われる。

【0004】

研磨用組成物は、研磨剤を分散させた水性スラリーであり、ウエハの被研磨面に形成される膜の材質などに応じて、種々の研磨剤の中から適当なものが選択される。その中でも、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカなどのシリカ系研磨剤が汎用される（たとえば、特許文献1参照）。

【0005】

これらのシリカ系研磨剤のうち、コロイダルシリカは、水中での分散安定性に優れる。したがって、コロイダルシリカの水分散液である研磨用組成物は、コロイダルシリカ濃度が適正な範囲にある場合は、長期間保存しても、コロイダルシリカの凝集が起こり難い。しかしながら、コロイダルシリカには、研磨速度が相対的に低く、ウエハの研磨に時間を要するという改善すべき点がある。このため、コロイダルシリカとともに、有機酸などの研磨促進剤、過酸化水素などの酸化剤、ベンゾトリアゾール化合物などの腐食防止剤、界面活性剤などが併用される。また、コロイダルシリカは、工業的には、珪酸ナトリウムを原料として製造されるが、それに起因して、ナトリウムなどの不純物を含み、研磨の際にウエハを汚染する可能性がある。したがって、コロイダルシリカを精製し、高純度化することが必要である。このように、コロイダルシリカを工業的に製造すると、高純度化のための精製工程が必須になり、生産性が低下し、製造コストが上昇する。

【0006】

一方、ヒュームドシリカは、コロイダルシリカよりも研磨速度が高い。また、四塩化珪素の酸水素炎中での燃焼により合成されることから、不純物の量も少なく、工業的に安価である。しかしながら、ヒュームドシリカは、水中での分散性が不十分である。したがって、ヒュームドシリカの水分散液である研磨用組成物は、CMP工程に供給する際の配管負荷（配管内壁への衝突など）、供給ポンプの負荷（供給ポンプによる圧力負荷など）、加圧ヘッドの負荷（加圧ヘッドによる圧力負荷など）、輸送時の環境条件などの外的負荷によって、ヒュームドシリカの凝集が起こる。また、長期保存時にもヒュームドシリカの凝集が起こり易い。凝集により大粒子化したヒュームドシリカは、ウエハに研磨傷を多数発生させる。このような研磨傷は、ウエハの電気接続的な信頼性を損なうものであり、研磨傷が多い場合、特に一枚のウエハにつき径0.2  $\mu\text{m}$ 以上の研磨傷が100個を超える場合、そのウエハは不良品になり、研磨工程における歩留りが低下する。

【0007】

ヒュームドシリカの研磨速度の高さおよびコスト的な利点に鑑み、その水分散性を向上させるための技術が種々提案されている。

【0008】

たとえば、水とヒュームドシリカとを高剪断力を加えながら混合して、ヒュームドシリカを高濃度で含む水分散液を得、この水分散液に加水して希釈し、所望濃度のヒュームド

シリカを含有する研磨用組成物を得る方法が挙げられる（たとえば、特許文献2参照）。

【0009】

また、高剪断力を加えながら、水に酸およびヒュームドシリカを順次添加して混合し、さらに加水した後、アルカリ水溶液を添加することにより、ヒュームドシリカを含有する研磨用組成物を得る方法が挙げられる（たとえば、特許文献3参照）。

【0010】

また、pH2～4の水に、高剪断力を加えながら、濃度が40～60重量%になるようにヒュームドシリカを加え、さらに加水して粘度を2～10000cpsに調整し、低剪断力を加えながら5分間以上攪拌した後、加水してヒュームドシリカ濃度を10～38重量%に調整し、引き続き強攪拌下でアルカリを添加してpH9～12に調整することにより、ヒュームドシリカを含有する研磨用組成物を得る方法が挙げられる（たとえば、特許文献4参照）。

【0011】

しかしながら、特許文献2～4の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの水分散性が従来のものよりは改良されているが、やはり充分満足できる水準には達していない。したがって、外的負荷および／または長期保存により、ヒュームドシリカが凝集するのを避けることができない。

【0012】

【特許文献1】特開昭52-47369号公報

【特許文献2】特許第2935125号公報

【特許文献3】特許第2949633号公報

【特許文献4】特開2001-26771号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、ヒュームドシリカの水分散液であって、ウエハなどの半導体デバイスを、研磨傷を発生させることなく、高い研磨速度で効率良く研磨することができる半導体研磨用組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、ヒュームドシリカの水分散液であって、粒径100nm以下のヒュームドシリカの含有量が、ヒュームドシリカ全量の15体積%以上であることを特徴とする半導体研磨用組成物である。

【0015】

また本発明の半導体研磨用組成物は、粒径100nm以下のヒュームドシリカの含有量が、ヒュームドシリカ全量の15～90体積%（15体積%以上、90体積%以下）であることを特徴とする。

【0016】

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、ヒュームドシリカの体積基準の粒度分布において、極大頻度の粒径が115nm以下の範囲に存在することを特徴とする。

【0017】

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、ヒュームドシリカの体積基準の粒度分布において、極大頻度の粒径が80～115nm（80nm以上、115nm以下）の範囲に存在することを特徴とする。

【0018】

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、前述のヒュームドシリカの含有量が、組成物全量の10～30重量%（10重量%以上、30重量%以下）であることを特徴とする。

【0019】

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を添加することにより調製されることを特徴とする。

#### 【００２０】

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、前述のアルカリ水溶液のpHが１２～１４（１２以上、１４以下）であることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【００２１】

本発明によれば、ヒュームドシリカの水分散液であって、粒径１００nm以下のヒュームドシリカの含有量が、ヒュームドシリカ全量の１５体積％以上、好ましくは１５～９０体積％である、半導体研磨用組成物（以後特に断らない限り単に「研磨用組成物」と称す）が提供される。

#### 【００２２】

本発明の研磨用組成物は、外的負荷および／または長期保存によるヒュームドシリカの凝集が極めて少ない。したがって、該研磨用組成物を用いて半導体デバイスを研磨すると、半導体デバイスに研磨傷をほとんど発生させることがなく、半導体デバイスの研磨後の電気接続的な信頼性を一層向上させることができる。しかも、高い研磨速度で、効率良く、半導体デバイスの研磨（平坦化）を行うことができる。よって、研磨後の半導体デバイスの歩留りを向上させ、生産効率を高めることができる。

#### 【００２３】

また本発明によれば、粒径１００nm以下のヒュームドシリカの含有量が１５体積％以上、好ましくは１５～９０体積％であり、かつ、ヒュームドシリカの体積基準の粒度分布において、極大頻度の粒径が１１５nm以下、好ましくは８０～１１５nmの範囲に存在する半導体研磨用組成物を用いることによって、前述した本発明の効果が一層顕著になる。

#### 【００２４】

さらに本発明によれば、本発明の研磨用組成物における、ヒュームドシリカの含有量は、好ましくは該組成物全量の１０～３０重量％、さらに好ましくは１０～２８重量％である。ヒュームドシリカの含有量がこの範囲にあると、その水分散性が特に良好である。さらに本発明によれば、本発明の研磨用組成物は、好ましくは、アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を添加し、混合することによって製造できる。

#### 【００２５】

その際、アルカリ水溶液のpHを１２～１４にするのがさらに好ましい。このようにpH調整することによって、本発明の研磨用組成物を容易に製造できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【００２６】

本発明の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの水分散液であって、粒径１００nm以下のヒュームドシリカの含有量が、ヒュームドシリカ全量の１５体積％以上、好ましくは１５～９０体積％である。

#### 【００２７】

粒径１００nm以下のヒュームドシリカの含有量が１５体積％を超えると、ヒュームドシリカの水分散性が低下し、外的負荷および／または保存、特に長期保存によりヒュームドシリカの凝集が起こり、ウエハなどの半導体デバイス表面に多数の研磨傷を発生させる原因になる。

#### 【００２８】

本発明の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの体積基準の粒度分布において、好ましくは、極大頻度の粒径（すなわちヒュームドシリカ全量に占める体積割合が最も大きい粒径）が１１５nm以下、さらに好ましくは８０～１１５nmである。極大頻度が前記の範囲にある時、本発明の効果が一層顕著に発揮される。

#### 【００２９】

本明細書において、ヒュームドシリカの体積基準の粒度分布および粒子径（平均粒子径も含む）は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（商品名：LA910、（株）堀場製作所製）を用いて測定した値である。

### 【0030】

本発明で使用するヒュームドシリカは、従来からこの分野で常用されるものを使用できるが、その水分散性、研磨速度などを考慮すると、平均一次粒子径が好ましくは1～500 nm、さらに好ましくは5～300 nm、特に好ましくは5～80 nmである。

### 【0031】

また、ヒュームドシリカの比表面積も特に制限されないが、やはりその水分散性、研磨速度などを考慮すると、BET法により測定した比表面積が好ましくは400 m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは50～200 m<sup>2</sup>/g、特に好ましくは50～150 m<sup>2</sup>/gである。

### 【0032】

ヒュームドシリカとしては、異なる平均一次粒子径および／または比表面積を有する2種以上のヒュームドシリカを併用することもできる。

### 【0033】

ヒュームドシリカは、たとえば、酸水素火災中で四塩化ケイ素を気相加水分解することによって製造できる。また、特開2000-86227号公報に記載の方法によって製造できる。該公報によれば、揮発性ケイ素化合物を、可燃ガスおよび酸素を含有する混合ガスとともにバーナーに供給し、1000～2100℃の温度で燃焼させ、揮発性ケイ素化合物を熱分解することにより、ヒュームドシリカを製造できる。ここで、揮発性ケイ素化合物としては公知のものを使用でき、たとえば、SiH<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>、HSiCl<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiH、アルコキシシラン類などが挙げられる。これらの中でも、ハロゲン原子を含有する揮発性ケイ素化合物が好ましい。揮発性ケイ素化合物は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。可燃ガスとしては、酸素の存在下での燃焼により水を生成するものが好ましく、たとえば、水素、メタン、ブタンなどが挙げられる。酸素に代えて、空気を用いることもできる。揮発性ケイ素化合物と混合ガスとの使用割合は、混合ガス中に含まれる可燃ガスの種類に応じて適宜選択される。たとえば、可燃ガスが水素である場合は、揮発性ケイ素化合物1モルに対して、酸素を2.5～3.5モル程度および水素を1.5～3.5モル程度用いればよい。

### 【0034】

本発明では、ヒュームドシリカの市販品を用いることもできる。その具体例としては、たとえば、AEROSIL 90G、AEROSIL 130（いずれも商品名、日本アエロジル(株)製）などが挙げられる。

### 【0035】

本発明研磨用組成物における、ヒュームドシリカの含有量は特に制限されず、その平均一次粒子径、比表面積などに応じて広い範囲から適宜選択できるが、その水分散性を長期にわたって高水準で保持し、また高い研磨速度を得ることなどを考慮すると、好ましくは研磨組成物全量の1～30重量、さらに好ましくは10～28重量%である。

### 【0036】

本発明の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの水分散性を損なわない範囲で、たとえば、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤、界面活性剤などの、一般的な添加剤を含有することができる。

### 【0037】

研磨促進剤としては、たとえば、ピペラジン類、炭素数1～6の第1級アミン化合物、第4級アンモニウム塩などが挙げられる。ピペラジン類としては、たとえば、ピペラジン、無水ピペラジン、ピペラジン6水和物、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジンなどが挙げられる。炭素数1～6の第1級アミン化合物としては、たとえば、α-オキシエチルアミン(α-アミノエチルアルコール)、モノエタノールアミン(β-アミノエチルアルコール)、アミノエチルエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。第4級アンモニウム塩としては、たとえば、テトラメチルアンモニウム塩化物、テトラメチルアンモニウム水酸化物、



ジメチルジエチルアンモニウム塩化物、N，N－ジメチルモルホリニウム硫酸塩、テトラブチルアンモニウム臭化物などが挙げられる。研磨促進剤は、1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における研磨促進剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0．001～5重量％程度である。

#### 【0038】

酸化剤としては、たとえば、ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸、ヨウ化カリウム、ヨウ素酸などが挙げられる。酸化剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における酸化剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0．01～20重量％程度である。

#### 【0039】

有機酸としては、たとえば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリン酸、乳酸などの炭素数2～6のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸などの炭素数2～6のジカルボン酸、クエン酸、イソクエン酸などの炭素数3～6のトリカルボン酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。有機酸には、前記カルボン酸類およびアスコルビン酸の塩も包含される。有機酸は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における有機酸の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0．005～5重量％程度である。

#### 【0040】

錯化剤としては、たとえば、エチレンジアミン4酢酸（EDTA）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン3酢酸（HEDTA）、ジエレントリアミン5酢酸（DTPA）、ニトリロ3酢酸（NTA）、トリエチレンテトラミン6酢酸（TTHA）、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸（HIDA）、ジヒドロキシエチルグリシン（DHEG）、エチレングリコールビス（ $\beta$ -アミノエチルエーテル）－N，N'－4酢酸（EGTA）、1，2－ジアミノシクロヘキサン－N，N，N'，N'－4酢酸（CDTA）などが挙げられる。錯化剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における錯化剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0．005～5重量％程度である。

#### 【0041】

腐食防止剤としては、たとえば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール－4－カルボン酸およびそのアルキルエステル、ナフトトリアゾールおよびその誘導体、イミダゾール、キナルジン酸、インバール誘導体などが挙げられる。腐食防止剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における腐食防止剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0．005～0．5重量％程度である。

#### 【0042】

界面活性剤としては、たとえば、ポリアクリル酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸エチレングリコールエステル、モノ脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ショ糖エステル、アルキルポリオキシエチレンエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコールなどの非イオン系界面活性剤などが挙げられる。界面活性剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。界面活性剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の1重量％以下程度、さらに好ましくは0．001～1重量％程度である。

#### 【0043】

さらに本発明の研磨用組成物は、その好ましい特性を損なわない範囲で、アルコール類を含んでいてもよい。アルコール類の添加によって、たとえば、研磨促進剤などの溶解安定性を向上させることができる。アルコール類としては炭素数1～6の脂肪族飽和アルコールが好ましい。その具体例としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール

ル、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどの炭素数1～6の直鎖または分岐鎖状の脂肪族飽和アルコールなどが挙げられる。これらのアルコールは、アルキル部分に水酸基などの置換基を有していてもよい。アルコール類は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物におけるアルコール類の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0.01～5重量%程度である。

#### 【0044】

本発明の研磨用組成物は、たとえば、次の(1)～(5)の工程を含む方法によって製造できる。

#### 【0045】

##### (1) 酸性水溶液の調整工程

本工程では、酸性水溶液を調製する。酸性水溶液は、水に酸を添加することによって調製できる。酸としては公知のものを使用でき、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、リン酸などの有機酸が挙げられる。これらの中でも、無機酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。酸は単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

酸性水溶液のpHは好ましくは1.0～3.0、さらに好ましくは1.0～2.7、特に好ましくは2である。

#### 【0046】

##### (2) 酸水溶液とヒュームドシリカとの混合工程

本工程では、酸性水溶液とヒュームドシリカとを混合し、酸性ヒュームドシリカ分散液を調製する。混合は、高せん断力を加えながら行うのが好ましい。混合時間は特に制限されないが、好ましくは1時間以上、さらに好ましくは2時間以上である。

酸性ヒュームドシリカ分散液におけるヒュームドシリカの濃度は特に制限されないが、好ましくは該分散液全量の40～60重量%、さらに好ましくは46～54重量%である。

#### 【0047】

##### (3) 酸性ヒュームドシリカ分散液の希釈工程

本工程では、酸性ヒュームドシリカ分散液に水を加え、該分散液中のヒュームドシリカの濃度を好ましくは30～45重量%、さらに好ましくは33～44重量%に希釈する。

この時、一度の加水で所望の濃度まで低下させるのではなく、複数回の加水を行い、段階的に希釈するのが好ましい。2～4回程度の加水を行うのが特に好ましい。

#### 【0048】

たとえば、酸性ヒュームドシリカ分散液に、ヒュームドシリカの濃度が1重量%低下する量の水を加え、10～40分程度混合する。次いで、さらにヒュームドシリカの濃度が所望の濃度まで低下する量の水を加え、30分～4時間程度混合する。混合の際には、せん断力を付与するのが好ましい。

なお、酸性ヒュームドシリカ分散液に加水した後の混合時間は、上記に限定されず、希釈(加水)の度合いに応じて適宜選択できる。通常は、希釈の度合いが大きいほど、混合時間を長くすれば良い。

#### 【0049】

##### (4) アルカリ水溶液の調製工程

本工程では、アルカリ水溶液を調製する。アルカリ水溶液は、水にアルカリを添加することによって調製できる。アルカリとしては公知のものを使用でき、たとえば、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物などが挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウムなどが好ましく、水酸化アンモニウムがさらに好ましい。アルカリは1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

アルカリ水溶液には、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤、界面活性剤、などの一般的な添加剤の1種または2種以上を添加することができる。

アルカリ水溶液のpHは、好ましくは12～14である。

#### 【0050】

##### (5) 研磨用組成物の調製工程

本工程では、本発明の研磨用組成物を調製する。

本発明の研磨用組成物は、アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を加えて混合することにより調製できる。

混合に際しては、アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を添加することが必要である。逆に、酸性ヒュームドシリカ分散液にアルカリ水溶液を添加すると、ヒュームドシリカの水分散性が低下し、所望の研磨用組成物を得ることができない。

#### 【0051】

また混合に際しては、アルカリ水溶液が強アルカリ性であり、酸性ヒュームドシリカ分散液が強酸性であるので、酸性ヒュームドシリカ分散液をアルカリ水溶液に徐々に長時間をかけて添加すると、ヒュームドシリカの凝集が起り易い。したがって、酸性ヒュームドシリカ分散液のヒュームドシリカの濃度などに応じて、凝集が起らないように添加するのが好ましい。さらに好ましくは、酸性ヒュームドシリカ分散液のアルカリ水溶液への添加が5時間以内に終了するように実施すればよい。

酸性ヒュームドシリカ分散液とアルカリ水溶液との混合割合は特に制限されないが、研磨用組成物のpHが好ましくは8～12およびヒュームドシリカ濃度が好ましくは10～30重量%になるように、混合を行えばよい。

#### 【0052】

このようにして得られる研磨用組成物には、必要に応じて、分級を施すことができる。分級は公知の方法に従って実施でき、たとえば、フィルタろ過などが挙げられる。フィルタろ過に用いられるフィルタとしては、たとえば、濾過精度1～5μm程度のデプス型フィルタが挙げられる。

#### 【0053】

なお、本発明の研磨組成物の調製に用いる水は、特に制限されないが、用途を考慮すると、超純水、純水、イオン交換水、蒸留水などが好ましい。

#### 【0054】

本発明の研磨用組成物を用いてウエハなどの半導体デバイスの研磨を行うに際しては、従来の研磨用組成物に代えて本発明の研磨用組成物を用いる以外は、従来のウエハ研磨と同様に行うことができる。たとえば、図1に示すように、研磨定盤1に貼付されたパッド2に、ウエハ3の被研磨面がパッド2に接するようにウエハ3を載せ、ウエハ3に加圧ヘッド4を押し付けてウエハ3に一定の荷重をかけかつ研磨用組成物5をパッド2表面に供給しながら、パッド2と加圧ヘッド4とを回転させることによって、ウエハ3の研磨が行われる。

#### 【0055】

本発明の研磨用組成物は、ウエハのCMP加工全般において研磨用組成物として使用できる。具体的には、ウエハに形成された薄膜、たとえば、W、Cu、Ti、Taなどの金属膜、TiN、Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などのセラミックス膜、SiO<sub>2</sub>、p-TEOSなどの酸化膜、HSQ膜、メチル化HSQ膜、SiLK膜、ポーラス膜などの低誘電膜などの薄膜が形成されたウエハの研磨に好適に使用できる。

#### 【0056】

また本発明の研磨用組成物は、半導体ウエハのCMP加工に限定されず、それ以外の用途で金属、セラミックスなどを研磨する際にも、好適に使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0057】

以下に実施例、比較例および試験例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

##### (実施例1)

##### 【酸性ヒュームドシリカ分散液の調製】

超純水に、0.01Nの塩酸水溶液を添加し、pH2に調整した。この塩酸水溶液に、

ヒュームドシリカ（平均一次粒径 20 nm、比表面積 90 m<sup>2</sup>/g）を加えて 2 時間 30 分混合し、ヒュームドシリカ濃度が 50 重量%である、酸性ヒュームドシリカ分散液を調製した。

【0058】

〔酸性ヒュームドシリカ分散液の希釈〕

酸性ヒュームドシリカ分散液に超純水を加えて 30 分間混合した。これにより、ヒュームドシリカ濃度 49 重量%の酸性ヒュームドシリカ分散液が得られた。

【0059】

さらに、ヒュームドシリカ濃度 49 重量%の酸性ヒュームドシリカ分散液に超純水を加えて 1 時間混合した。これにより、ヒュームドシリカ濃度 40 重量%の酸性ヒュームドシリカ分散液が得られた。該分散液の pH は 2 であった。

【0060】

なお、上記の混合は、いずれの場合も、高剪断分散装置（商品名：ハイビスディスパー、特殊機化（株）製）を用いて剪断力を掛けながら実施した。

【0061】

〔アルカリ水溶液の調製〕

超純水に、0.9 重量%の水酸化アンモニウム水溶液を添加し、pH 13 のアルカリ水溶液を調製した。

【0062】

〔本発明の研磨用組成物の調製〕

アルカリ水溶液 26.3 kg に、攪拌下、ヒュームドシリカ濃度 40 重量%の酸性ヒュームドシリカ分散液 43.7 kg を添加し、添加終了後さらに 0.1 時間混合を行い、本発明の研磨用組成物を調製した。

【0063】

得られた研磨用組成物を、ろ過精度 1 μm のフィルタ（商品名：プロファイル 2、日本ボール（株）製）により濾過して粗大凝集粒子を除去した。該研磨用組成物は、ヒュームドシリカの平均粒子径が 90 nm、ヒュームドシリカ濃度が 25 重量%、pH が 10.5 であった。

【0064】

（実施例 2）

酸性ヒュームドシリカ分散液の調製工程において、pH 2 の塩酸水溶液とヒュームドシリカとの混合時間を 2 時間とする以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の研磨用組成物（ヒュームドシリカの平均粒子径 110 nm、ヒュームドシリカ濃度 25 重量%、pH 10.5）を調製した。

【0065】

（実施例 3）

酸性ヒュームドシリカ分散液の調製工程において、pH 2 の塩酸水溶液とヒュームドシリカとの混合時間を 4 時間とする以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の研磨用組成物（ヒュームドシリカの平均粒子径 87 nm、ヒュームドシリカ濃度 25 重量%、pH 10.5）を調製した。

【0066】

（比較例 1）

超純水に、濃度が 30 重量%になるようにヒュームドシリカを加えて 30 分間分散し、さらに高剪断分散装置（ハイビスディスパー）によりせん断力を加えながら分散させ、ヒュームドシリカ濃度 30 重量%の、ヒュームドシリカ分散液を調製した。

【0067】

このヒュームドシリカ分散液と、0.9 重量%の水酸化アンモニウム水溶液とを混合し、比較例 1 の研磨用組成物（ヒュームドシリカの平均粒子径 150 nm、ヒュームドシリカ濃度 13 重量%、pH 10.7）を調製した。

【0068】

(比較例 2)

特許第 2 9 3 5 1 2 5 号明細書の実施例 1 に準じて研磨用組成物を調製し、濾過精度 5  $\mu\text{m}$  のフィルタにより濾過し、比較例 2 の研磨用組成物 (ヒュームドシリカの平均粒子径 1 2 0 n m、ヒュームドシリカ濃度 2 5 重量%、p H 1 1) を調製した。なお、この研磨用組成物は、濾過精度 1  $\mu\text{m}$  のフィルタでは目詰まりを起こし、濾過を充分に行うことができなかった。

【 0 0 6 9 】

(比較例 3)

特許第 2 9 4 9 6 3 3 号明細書の実施例 1 に準じて研磨用組成物を調製し、濾過精度 1 0  $\mu\text{m}$  のフィルタにより濾過し、比較例 3 の研磨用組成物 (ヒュームドシリカの平均粒子径 1 2 0 n m、ヒュームドシリカ濃度 2 5 重量%、p H 1 1) を調製した。なお、この研磨用組成物は、濾過精度 1  $\mu\text{m}$  のフィルタでは目詰まりを起こし、濾過を充分に行うことができなかった。

【 0 0 7 0 】

(比較例 4)

特開 2 0 0 1 - 2 6 7 7 1 号公報の実施例 1 に準じて研磨用組成物を調製し、濾過精度 3  $\mu\text{m}$  のフィルタにより濾過し、比較例 4 の研磨用組成物 (ヒュームドシリカの平均粒子径 1 3 1 n m、ヒュームドシリカ濃度 1 2 . 5 重量%、p H 1 0 . 5) を調製した。なお、この研磨用組成物は、濾過精度 1  $\mu\text{m}$  のフィルタでは目詰まりを起こし、濾過を充分に行うことができなかった。

【 0 0 7 1 】

(試験例 1)

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 4 の研磨用組成物について、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 (商品名: L A 9 1 0) により、ヒュームドシリカの粒度分布を求めた。結果を図 2 ~ 図 4 に示す。

【 0 0 7 2 】

図 2 は、横軸が粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) および縦軸が頻度累積 (%) であり、研磨用組成物における各粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) 以下の粒子の、全ヒュームドシリカ粒子に占める体積割合を頻度累積 (%) として示すグラフである。図 3 および図 4 は、横軸が粒子径 (%) および縦軸が頻度 (%) であり、研磨用組成物における各粒子径の粒子の、全ヒュームドシリカ粒子に占める体積割合を頻度 (%) として示すグラフである。図 3 において、( a ) は実施例 1、( b ) は実施例 2 および ( c ) は実施例 3 を夫々示す。また、図 4 において、( a ) は比較例 1、( b ) は比較例 2 および ( c ) は比較例 4 をそれぞれ示す。

【 0 0 7 3 】

粒径 1 0 0 n m 以下の粒子の体積割合は、実施例 1 : 7 8 %、実施例 2 : 2 0 %、実施例 3 : 8 9 %、比較例 1 : 3 %、比較例 2 : 6 %、比較例 4 : 9 %であった。なお、比較例 3 は、比較例 2 とほぼ同じ値を示した。

【 0 0 7 4 】

また、最も体積割合が大きいことを示す極大頻度は、実施例 1 : 0 . 1 0 0  $\mu\text{m}$ 、実施例 2 : 1 1 5  $\mu\text{m}$ 、実施例 3 : 0 . 0 8 7  $\mu\text{m}$ 、比較例 1 : 0 . 1 7 2  $\mu\text{m}$ 、比較例 2 : 0 . 1 3 1  $\mu\text{m}$ 、比較例 4 : 0 . 1 3 1  $\mu\text{m}$ であった。なお、比較例 3 は、比較例 2 とほぼ同じ値を示した。

【 0 0 7 5 】

(試験例 2)

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 4 の研磨用組成物を用い、下記の条件でシリコンウエハの研磨を実施した。

【 0 0 7 6 】

(研磨条件)

シリコンウエハ: 8 " - P E T E O S、アドバンテック (株) 製

研磨装置: 商品名 S H 2 4、S p e e d F a m 社製

研磨パッド：商品名 I C 1 4 0 0 A 2 , 0 5 0 K - G r v . 2 4 " P 9 H

研磨定盤回転速度：6 0 r p m

加圧ヘッド回転速度：4 1 r p m

研磨荷重面圧：約 4 . 8 3 × 1 0 4 P a ( 7 p s i )

半導体研磨用研磨組成物の流量：1 0 0 m l / 分

研磨時間：6 0 秒

研磨後の半導体ウエハ表面をウエハ表面検査装置により観察し、半導体ウエハ 1 枚当たりの、径 0 . 2 μ m 以上の研磨傷の個数を調べた。なお、各組成物について、研磨試験を 3 回実施した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

	研磨傷（個）		
	1 回目	2 回目	3 回目
実施例 1	3 4	4 4	3 1
実施例 2	6 3	2 8	2 9
実施例 3	4 2	3 3	3 6
比較例 1	3 2 4	2 4 2	2 1 7
比較例 2	2 6 1	3 9 9	3 0 5
比較例 4	2 4 9	2 3 2	2 6 3

【 0 0 7 8 】

なお、比較例 3 の半導体研磨用組成物を用いた場合は、比較例 2 のものとほぼ同数の研磨傷が発生した。

【 0 0 7 9 】

表 1 から、実施例 1 ～ 2 の半導体研磨用組成物は、径 0 . 2 μ m 以上の大きさの研磨傷は 1 0 0 個に満たないのに対し、比較例 1 ～ 3 のものは 1 0 0 個を大幅に超える研磨傷が発生するのが明らかである。現在、半導体ウエハの電気接続的な信頼性の確保を目的とし、径 0 . 2 μ m 以上の研磨傷が 1 0 0 個未満であることが求められているので、実施例 1 ～ 3 の組成物がその要求を満足しできる、優れた半導体研磨用組成物であることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 0 】

【図 1】CMP 工程を簡略的に示す図面である。

【図 2】半導体研磨用組成物において、各粒子径のおよび該粒子径よりも小さい粒子の、ヒュームドシリカ全粒子に占める体積割合（％）示すグラフである。

【図 3】本発明の半導体研磨用組成物において、各粒子径の粒子の、全ヒュームドシリカ粒子に占める体積割合を頻度（％）として示すグラフである。

【図 4】比較例の半導体研磨用組成物において、各粒子径の粒子の、全ヒュームドシリカ粒子に占める体積割合を頻度（％）として示すグラフである。

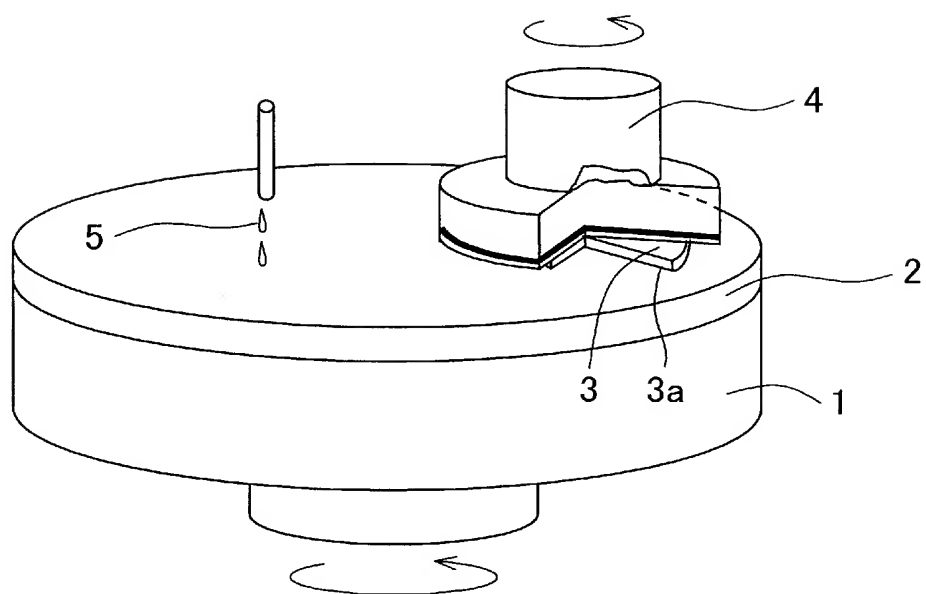
【符号の説明】

【 0 0 8 1 】

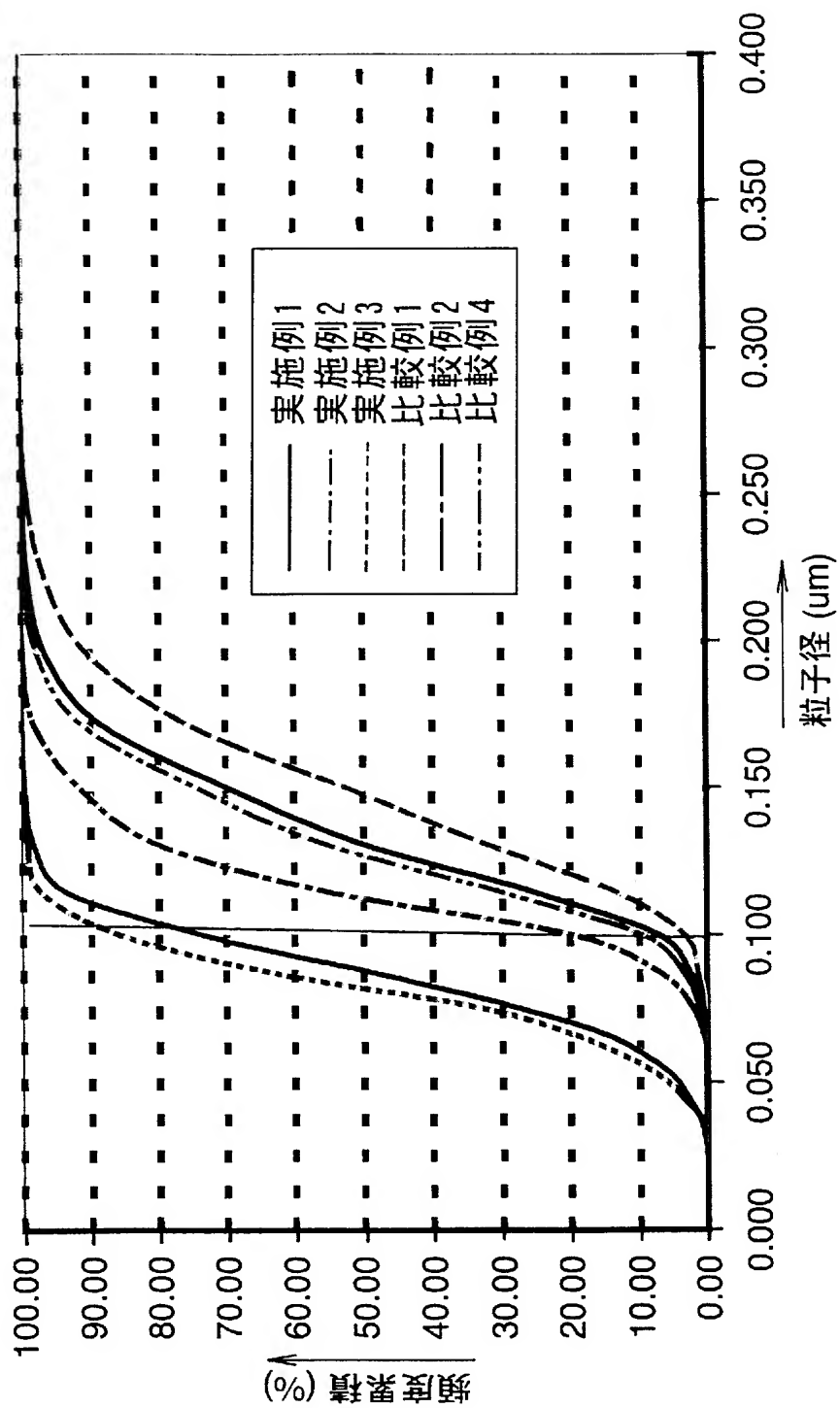
- 1 研磨定盤
- 2 パッド
- 3 ウエハ
- 4 加圧ヘッド
- 5 研磨用組成物

【書類名】 図面

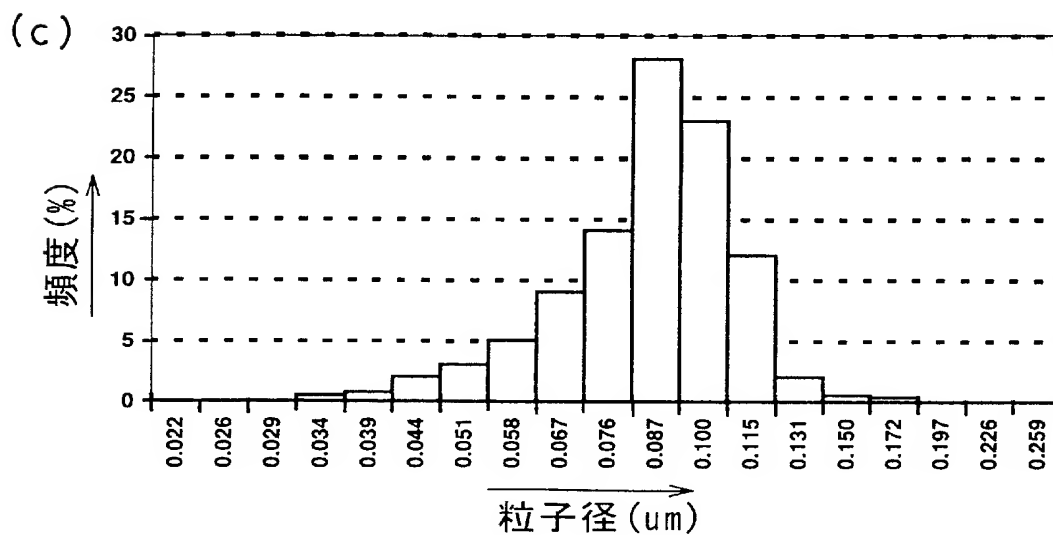
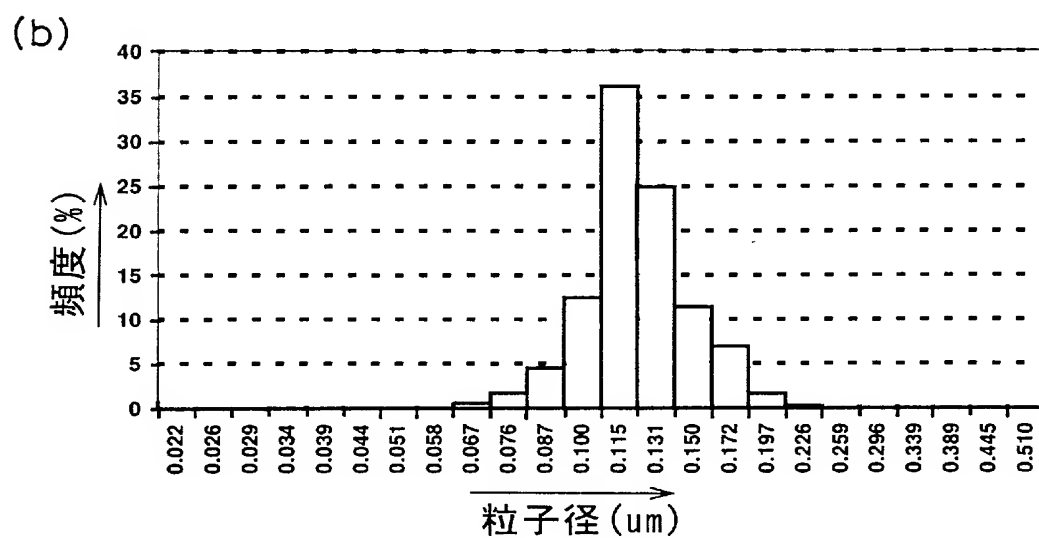
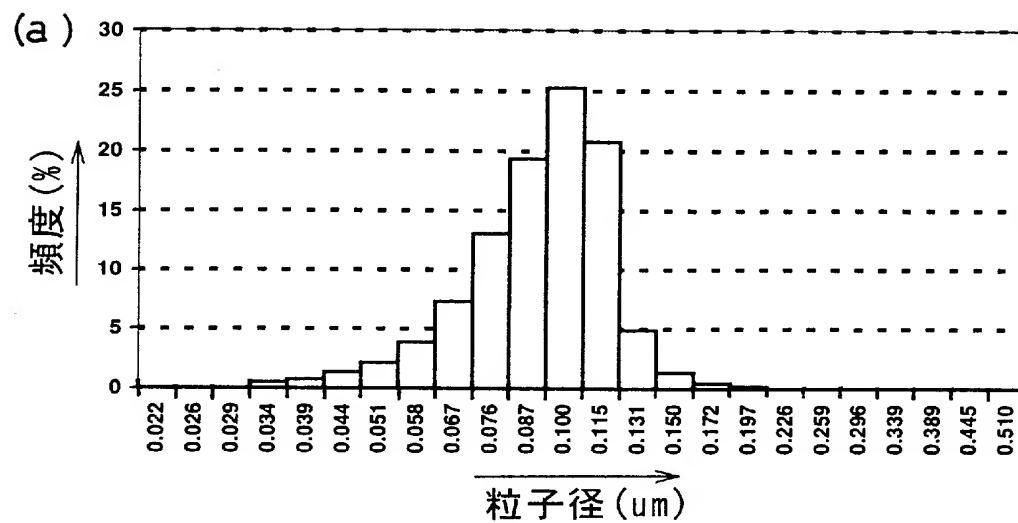
【図 1】



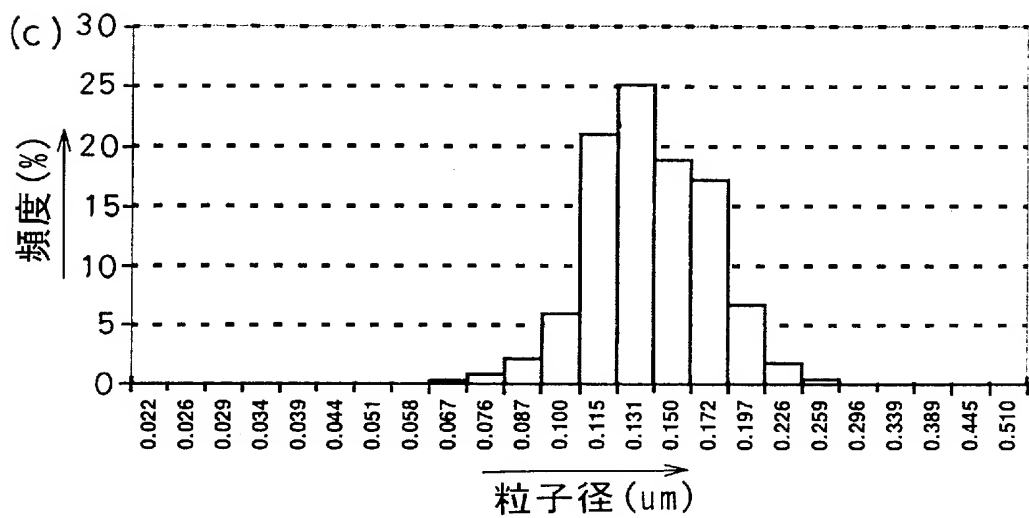
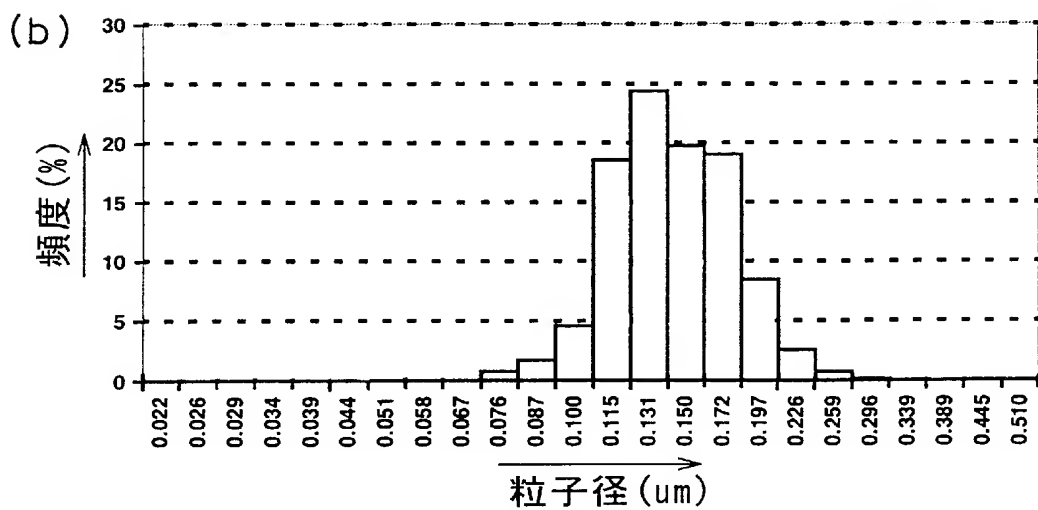
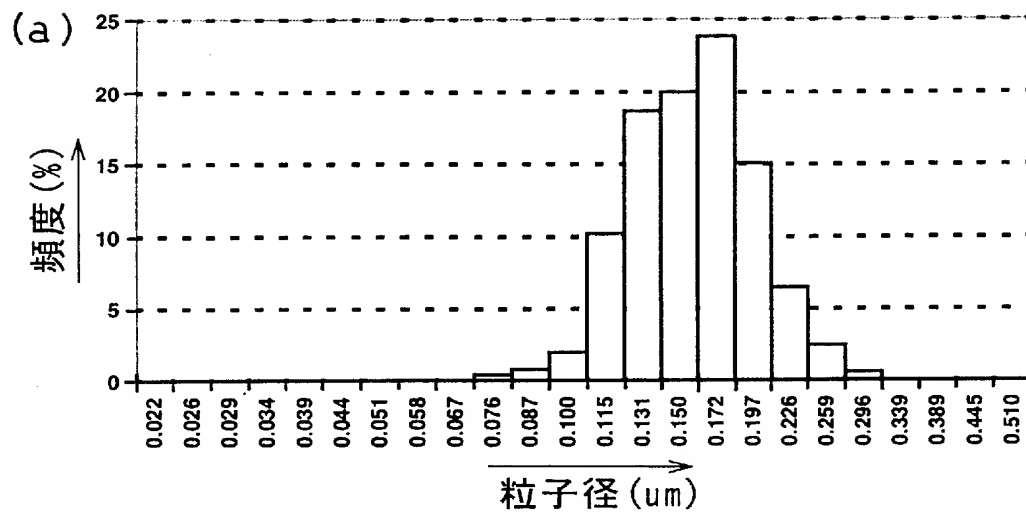
【图 2】







【图 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 研磨剤としてヒュームドシリカを含有するにも係わらず、ヒュームドシリカの長所である高い研磨速度を損なうことなく、半導体デバイス表面の研磨傷の発生を著しく減少させる。

【解決手段】 研磨定盤1に貼付されたパッド2上にウエハ3を載せ、ウエハ3に加圧ヘッド4により荷重をかけ、パッド2と加圧ヘッド4とを回転させてウエハ3を研磨するに際し、パッド2上に供給される研磨用組成物5として、ヒュームドシリカ水分散液であって、粒径100nm以下のヒュームドシリカ粒子の含有量を、ヒュームドシリカ全粒子の15体積%以上含有する研磨用組成物を用いる。該組成物は、外的負荷および／または長期保存によるヒュームドシリカの凝集がほとんど起こらないので、半導体デバイス表面の研磨傷、特に径0.2μm以上の研磨傷をほとんど発生させることがなく、しかも高い研磨速度を有する。

【選択図】 図1

## 出願人履歴

0 0 0 1 1 6 1 2 7

19980512

住所変更

大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号

ロデール・ニッタ株式会社

0 0 0 1 1 6 1 2 7

20040924

名称変更

大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号

ニッタ・ハース株式会社